

Partial Translation of JP 2001-243952**"Lithium secondary battery"**

[0011]

[Means for Solving the Problem]

A lithium secondary battery according to the present invention is characterized by comprising a positive electrode including, as a positive electrode active material, a lithium nickel composite oxide which is represented by the composition formula: $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (A is at least one selected from alkali metals and alkali earth metals except for Li; M is at least one selected from Co, Mn, Al, Cr, Fe, V, Ti and Ga; $0 \leq x \leq 0.2$; $0.05 \leq y \leq 0.5$), wherein primary particles having a mean particle size of 0.5 μm or more coagulate to form secondary particles, and a negative electrode including, as a negative electrode active material, a lithium titanium composite oxide which is represented by the composition formula: $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 2.5$). Therefore, the lithium secondary battery according to the present invention is constructed by selecting a low-priced lithium nickel composite oxide having a layered rock salt structure as the positive electrode active material, making its composition and particle structure appropriate and combining with a lithium titanium composite oxide having a relatively high oxidation reduction potential as the opposing negative electrode active material.

[0021]

The substitution of M for Ni site intends primarily to stabilize the crystal structure by the inhibition effect of the phase transition. That is, in LiNiO_2 of the stoichiometric composition, the crystal structure changes from the hexagonal system to the monoclinic system depending on the desorption amount of Li, and by replacing Ni sites with an added small amount of other elements, this phase transition is inhibited. The substitution element M is selected from Co, Mn, Al, Cr, Fe, V, Ti and Ga, and in particular, it is desirable to selected at least Co, Mn and Al with the following reason. Co has an effect of increasing the oxidation reduction potential and reducing the capacity decrease by the substitution of elements, and as the obtained composite oxide $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ is all solution type, the formation of a side phase with the rock salt structure is small and the decrease of the crystallinity can be minimized. In addition to its low price, Mn has an advantage of improving the cycle characteristics at high temperatures. Further, the substitution with Al has an effect of inhibiting the decomposition reaction of the active material with the discharge of oxygen, improving the thermal stability, increasing the electronic conductivity and improving the rate characteristics and the discharge capacity.

[0031]

<Lithium titanium composite oxide>

A lithium titanium composite oxide used as the negative electrode active material of the lithium secondary battery according to the present invention (hereinafter referred to "the present lithium titanium composite oxide") is a lithium titanium composite oxide which is represented by the composition formula: $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 2.5$). According to the powder x-ray diffraction using $\text{CuK}\alpha$ ray, it is preferable to use a lithium titanium composite oxide having a diffraction peak by the diffraction face (reflection face) where the face interval in the crystal structure is at least 4.84 Å, 2.53 Å, 2.09 Å or 1.48 Å (each face interval ± 0.1 Å). The crystal structure of such lithium titanium composite oxide is a spinel structure or a structure derived therefrom, and the present lithium titanium composite oxide having this crystal structure has a stable crystal structure and the small volume change due to absorption and desorption of lithium at the charge and discharge, and exfoliation of the electrode upon swelling and contraction can be prevented effectively.

[0033]

Specifically, those represented by the composition formula: $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ are superior and it is desirable to use one of these singly or mix two or more of these for use. Among these, it is more desirable to use $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ because they have the spinel structure and have a

more stabilized crystal structure. It is noted that the composition formula: $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ can also be shown as $\text{Li}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

[0038]

In the same manner as in the positive electrode, the negative electrode is formed by mixing a conductive material and a binder with a negative electrode active material including the above-mentioned powdery lithium titanium composite oxide and forming it into a paste-like negative electrode mixture with an addition of an appropriate solvent as necessary, applying it onto a surface of a current collector made of a metal foil such as copper, drying and molding it by pressing etc. as necessary thereby to increase the density of the negative material mixture. As the conductive material, in the same manner as in the positive electrode, a carbon material powder selected from carbon black, acetylene black, graphite etc. can be used singly or two or more of them can be mixed for use. As the binder, in the same manner as in the positive electrode, fluorine containing resins such as polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, fluorine rubber and the like, or thermoplastic resins such as polypropylene and polyethylene can be used. As the solvent, in the same manner as in the positive electrode, an organic solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone can be used.

[0039]

In the lithium secondary battery according to the present invention, in the same manner as in lithium secondary batteries in general, a separator interposed between the positive and negative electrodes and a non-aqueous electrolyte are also constitution elements in addition to the positive and negative electrodes. The separator has an object to separate the positive and negative electrodes and retain the electrolyte, and it can be made of a thin porous film such as polyethylene and polypropylene. Also, the non-aqueous electrolyte is formed by dissolving a lithium salt as the solute in an organic solvent, and as the organic solvent, a non-protonic organic solvent such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, γ -butyrolactone, acetonitrile, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, dioxolane, methylene chloride and the like can be used singly or in the mixture of two or more. As the solute to be dissolved, lithium salts such as LiI, LiClO_4 , LiAsF_6 , FiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and the like can be used.

[0040]

The lithium secondary battery according to the present invention, which is constituted as mentioned above, can take a variety of shapes such as cylindrical type, laminate type, coin type and the like. In case of taking any shape, the positive electrode and the negative electrode are

layered or spirally wound with a separator interposed between them to form an electrode group, and after connecting the positive and negative electrode current collectors to the positive and negative electrode terminals leading outside, respectively, using current collector leads, this electrode group is housed in the battery case with the non-aqueous electrolyte, and the battery case is sealed thereby to complete the lithium battery.

[0041]

The embodiment of the lithium secondary battery according to the present invention was described in the above. However, this embodiment is only an embodiment, and apart from this, the lithium secondary battery according to the present invention can be carried out in a variety of embodiments where modification and improvements are made on the basis of the knowledge of a person skilled in the art.

[0042]

[Examples]

On the basis of the above embodiment, a variety of lithium secondary batteries according to the present invention were produced as examples. Further, lithium secondary batteries having a constitution different from the lithium secondary batteries of the present invention were produced as comparative examples. Then charge and discharge cycle tests and high temperature storage tests were carried out with regard to these lithium secondary batteries and their

characteristics were evaluated. The description will be made in the following.

[0043]

<Lithium secondary battery of Example 1>

The lithium secondary battery of this example uses, as the positive electrode active material, a lithium nickel composite oxide of the layered rock salt structure which is produced according to the method as shown in the above embodiment and which is represented by the composition formula: $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, and as the negative electrode active material, a lithium titanium composite oxide represented by the composition formula: $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$. It is noted that, in $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, primary particles having a particle size of 0.8 to 3 μm (mean particle size: about 2.0 μm) coagulate to form secondary particles having a mean particle size of about 13 μm . FIG. 1 is an SEM picture of the same and FIG. 2 is an SEM picture showing an enlarged secondary particle of the same.

[0044]

The positive electrode of the lithium secondary battery of this example was produced by mixing 85 parts by weight of the above-mentioned $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 10 parts by weight of acetylene black as a conductive material and 5 parts by weight of polyvinylidene fluoride as a binder, adding an appropriate amount of N-methyl-2-pyrrolidone, kneading to obtain a paste-like positive electrode mixture. This positive

electrode mixture was applied onto both surfaces of a positive electrode current collector made of an Al foil having a thickness of 20 μm , and this was dried and pressed to produce a sheet-like positive electrode.

[0045]

The negative electrode was produced by mixing 90 parts by weight of the above-mentioned $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$, 10 parts by weight of acetylene black as a conductive material and 9 parts by weight of polyvinylidene fluoride as a binder, adding an appropriate amount of N-methyl-2-pyrrolidone and kneading this to obtain a paste-like negative electrode mixture. This negative electrode mixture was applied onto both surfaces of a negative electrode current collector made of a Cu foil having a thickness of 10 μm , and this was dried and pressed to produce a sheet-like negative electrode.

[0046]

The above positive and negative electrodes were respectively cut into a prescribed size, and the positive and negative electrodes that had been cut were wound with a separator made of polyethylene having a thickness of 25 μm interposed between them, thereby to form a roll-up electrode group. This electrode group was inserted into a 18650 type battery case with a current collector lead attached thereto, and a non-aqueous electrolyte was poured into the battery case. The non-aqueous electrolyte used was prepared by dissolving LiPF_6 to a concentration of 1 M into a mixed solvent of

ethylene carbonate and diethyl carbonate mixed in a volume ratio of 7:3. Finally the battery case was sealed thereby completing the lithium secondary battery of this example.

[0047]

<Lithium secondary battery of Example 2>

In a lithium secondary battery of this example, a lithium nickel composite oxide having a layered rock salt structure which is represented by the composition formula: $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ was used as the positive electrode active material in place of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ used in the lithium secondary battery of the above Example 1. The compositions except for the positive electrode active material were the same as those of the lithium secondary battery of Example 1. It is noted that in this $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, primary particles having a mean particle size of about 1.5 μm coagulate to form secondary particles having a mean particle size of about 13 μm .

[0051]

<Lithium secondary battery of Comparative Example 2>

In a lithium secondary battery of this comparative example, a lithium nickel composite oxide having a layered rock salt structure which is represented by the composition formula: $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and which has a small primary particle size was used as the positive electrode active material in place of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ used in the lithium secondary battery of the above Example 1. It is noted that in

this $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, primary particles having a mean particle size of about $0.3\ \mu\text{m}$ coagulate to form secondary particles having a mean particle size of about $15\ \mu\text{m}$. FIG. 3 is an SEM picture of the same and FIG. 4 is an SEM picture of an enlarged secondary particle of the same. In comparison to the pictures shown in FIGS. 1 and 2, it is clear that the primary particles of this $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ are small compared with $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ used in the lithium secondary battery of Example 1. It is noted that the compositions except for the positive electrode active material were the same as those of the lithium secondary battery of Example 1.

[0055]

<High temperature storage tests>

Next, charge and discharge cycle tests were carried out with regard to the secondary batteries of the above examples and comparative examples. First, initial charge and discharge were carried out with each secondary battery under a temperature of $20\ ^\circ\text{C}$. The conditions of the initial charge and discharge were, with regard to the lithium secondary batteries of Examples 1 to 4 and Comparative Example 2 using a lithium titanium composite oxide as the negative electrode active material, a charge was done at a constant current with a current density of $0.2\ \text{A}/\text{cm}^2$ to a charge end voltage of $2.7\ \text{V}$, and next a discharge was done at a constant current with a current density of $0.2\ \text{A}/\text{cm}^2$ to a discharge end voltage of 1.5

V. With regard to the lithium secondary batteries of Comparative Examples 1 and 3 using MCMB as the negative electrode active material, a charge was done at a constant current with a current density of 0.2 A/cm^2 to a charge end voltage of 4.1 V, and next a discharge was done at a constant current with a current density of 0.2 A/cm^2 to a discharge end voltage of 3.0 V. In the initial charge and discharge, a mean charge voltage at the charge and a mean discharge voltage at the discharge were measured, and an initial direct current resistance of the respective lithium secondary batteries was determined using the formula: {mean charge voltage - mean discharge voltage}/{charge and discharge current \times 2}.

[Table 1]

	Positive Electrode active material		Negative electrode active material	Initial discharge capacity (mAh/g)	Capacity maintenance rate (%)	Resistance increase rate (%)
	Composition	Primary particle size (μm)				
Example 1	$\text{LiN}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$	153	90	15
Example 2	$\text{LiN}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	1.5	$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$	145	89	12
Example 3	$\text{LiN}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	1.7	$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$	140	93	10
Example 4	$\text{LiN}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	LiTi_2O_4	148	88	13
Comparative Example 1	$\text{LiN}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	MCMC	149	85	28
Comparative Example 2	$\text{LiN}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.3	$\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.87}\text{O}_4$	150	66	80
Comparative Example 3	$\text{LiN}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.3	MCMC	147	42	152

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001243952
PUBLICATION DATE : 07-09-01

APPLICATION DATE : 29-02-00
APPLICATION NUMBER : 2000053747

APPLICANT : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC;

INVENTOR : UKIYOU YOSHIO;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

図面代用写真



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery, which is of low cost and excellent in cycle characteristics and, especially, in the cycle characteristics in hot environment and hot temperature preservation characteristics.

SOLUTION: The lithium secondary battery is composed of a positive electrode containing for its positive electrode active material a lithium nickel compound oxide of secondary particles which have been formed by being coagulated with a primary particle as expressed in a chemical formula $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Ni}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (wherein, A is one or more selected from alkaline metal, and alkaline earth metal excluding Li; M is one or more selected from Co, Mn, Al, Cr, Fe, V, Ti, and Ga; $0 \leq x \leq 0.2$; $0.05 \leq y \leq 0.5$) with an average particle size of $0.5 \mu\text{m}$ or more, and a negative electrode containing for its negative electrode active material a lithium titan compound oxide as expressed in the chemical formula Li_aTibO_4 ($0.5 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 2.5$).

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243952

(P2001-243952A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

サーチコード(参考)

H01M 4/58
10/40H01M 4/58
10/405H029
Z 5H050

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-53747(P2000-53747)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 竹内 要二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 奥田 匠昭

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

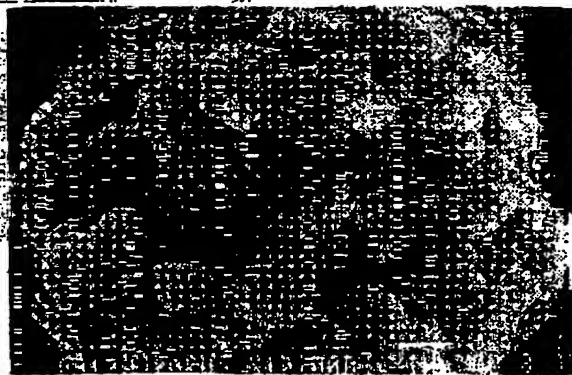
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価であって、サイクル特性、特に高温環境下におけるサイクル特性、および高温保存特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池を、組成式 $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}M_yO_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti、Gaのうちから選ばれる1種以上; $0 \leq x \leq 0.2$; $0.05 \leq y \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上の1次粒子が凝集して2次粒子を形成しているリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、組成式 $Li_aTi_bO_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 2.5$) で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極とを備えてなるように構成する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}M_yO_2$ (A は、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上; Mは、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti、Gaのうちから選ばれる1種以上; $0 \leq x \leq 0.2$; $0.05 \leq y \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上の1次粒子が凝集して2次粒子を形成しているリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、

組成式 $Li_aTi_bO_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 2.5$) で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極と、

を備えてなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池に関し、特に、正極活物質および負極活物質に特徴を有するリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され、広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池を用いることが検討されている。

【0003】 リチウム二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、4V級の作動電圧が得られるものとして、層状岩塩構造 $LiCoO_2$ 、層状岩塩構造 $LiNiO_2$ 、スピネル構造 $LiMn_2O_4$ がよく知られている。これらの中でも、合成が容易である、最も高い作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 $LiCoO_2$ を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】 ところが、 $LiCoO_2$ を構成する中心元素であるコバルトは、資源として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な $LiCoO_2$ を正極活物質に用いたリチウム二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】 この $LiCoO_2$ に代わって期待されるのが $LiNiO_2$ である。コバルトと比較して安価なニッケルを主構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においても $LiCoO_2$ に匹敵するという点から、実用的な大容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】 しかし、 $LiNiO_2$ を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、 $LiNiO_2$ 結晶構造の崩壊等の要因から、充放電サイクルを重ねるにつれて大きな容量低下を生じ、いわゆるサイクル特性の悪いものとなっていた。また、リチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、自動車が屋外で使用あるいは放置されることを想定すれば、高温環境下でのサイクル特性および保存特性が良好であることも要求される。従来から、サイクル特性の向上等のため、特開平8-213015号公報等に示されるような $LiNiO_2$ の構成元素の一部を他元素で置換するといった組成面からの改良等が検討されているが、現状において、基本組成を $LiNiO_2$ とする層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池では、サイクル特性、特に高温サイクル特性、高温保存特性を充分なまでに満足するものは存在していない。

【0007】 一方、リチウム二次電池のサイクル劣化および高温保存劣化は、正極のみならず、負極、非水電解液といった他の構成要素に依存する部分も大きい。現在主流となっているリチウム二次電池は、負極活物質に黒鉛、コークス、ハードカーボン等の炭素材料を用いたいわゆるリチウムイオン二次電池であるが、これらの炭素材料は、初回充放電時に不可逆反応が生じるといったリテンションの問題に加え、その還元電位が Li/Li^+ に対して約0.1V付近と低く、負極表面上での非水電解液の分解を引き起こし易く、この現象に起因したサイクル劣化および高温保存劣化も問題となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 発明者は、度重なる実験の結果、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物に起因するサイクル劣化についてのある一つの原因を解明した。リチウムニッケル複合酸化物は、単結晶に近い1次粒子が凝集して2次粒子を形成するという構造をなしており、充放電に伴うリチウムの吸蔵・脱離により、1次粒子はそれ自体が膨張・収縮をする。充放電が繰り返された場合、その1次粒子の体積変化から2次粒子内には大きなストレスが生じ、2次粒子は1次粒子の凝集が解かれることで崩壊し微細化する。2次粒子が微細化すれば、2次粒子内での電氣的導通がなくなり、正極内の内部抵抗が上昇し、また正極活物質としての利用率が低減するというものである。そして、このサイクル劣化に対しては、1次粒子の粒径を大きくすることが有効であるとの知見を得た。

【0009】 また、本発明者は、負極および非水電解液に起因するサイクル劣化および高温保存劣化に対して、負極電位を高く保つことが有効であるとの想定の下、種々の負極活物質材料についての実験を行った結果、負極活物質として、リチウムチタン複合酸化物を用いることでサイクル劣化および高温保存劣化を効果的に抑制し得るとの知見をも得た。

【0010】本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、安価なニッケルを主構成元素とする層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物であって、組成および粒子構造が適正なものを正極活物質として用い、さらに、酸化還元電位の比較的高いリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として用いることにより、安価であって、サイクル特性、特に高温環境下におけるサイクル特性、および高温保存特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、組成式 $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}M_yO_2$ (Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti、Gaのうちから選ばれる1種以上； $0 \leq x \leq 0.2$ ； $0.05 \leq y \leq 0.5$) で表され、平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上の1次粒子が凝集して2次粒子を形成しているリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として含む正極と、組成式 $Li_aTi_bO_4$ ($0.5 \leq a \leq 3$ 、 $1 \leq b \leq 2.5$) で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として含む負極とを備えてなることを特徴とする。つまり、本発明のリチウム二次電池は、その正極活物質材料として、安価な層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を選択した上で、その組成および粒子構造を適切なものとし、対向する負極活物質として酸化還元電位の比較的高いリチウムチタン複合酸化物を組み合わせて構成したリチウム二次電池である。

【0012】正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物は、基本組成を $LiNiO_2$ とするリチウムニッケル複合酸化物であって、そのNiサイトおよび必要に応じてLiサイトの一部が他の元素の原子で置換されたリチウムニッケル複合酸化物である。この置換は、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の安定化を図るものであり、繰り返される充放電に伴うリチウムの吸蔵・脱離による結晶構造の崩壊を効果的に抑制する。また、電池反応が活性化する高温環境下にあっても、そのサイクル特性を良好なものに保つことができ、さらに高温環境下下保存した場合に生じる結晶構造の崩壊を防止するものとなる。

【0013】また、粒子構造における特徴は、平均粒径が $0.5 \mu m$ 以上の1次粒子が凝集して2次粒子を形成していることであり、これは、比較的大きな粒径の1次粒子でもって2次粒子を構成することを意味する。

【0014】1次粒子は単結晶に近い粒子であり、繰り返される充放電に伴うリチウムの吸蔵・脱離による膨張・収縮、つまり体積変化は避けることが困難である。したがって、その1次粒子が凝集した2次粒子に生じるストレスを回避することが困難であり、充放電に伴い、その2次粒子は、1次粒子の凝集を解かれることで崩壊し、微細化する。正極活物質として用いるリチウムニッ

ケル複合酸化物は粉状体であり、正極は、この粉状体に導電材を混合し、これらを結着剤で結着して形成されている。したがって、2次粒子の微細化により、正極内において電子伝導が確保されない部分が増加することで、内部抵抗が増加し、活物質としての利用率が低下する。これがリチウムニッケル複合酸化物の2次粒子の微細化に伴うリチウム二次電池のサイクル劣化である。

【0015】通常、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いる場合、粉末状のものをを用いるが、活物質充填密度の低下による容量低下、正極の成形性等を考慮して、粉末粒子はそれほど大きくはできない。つまり、2次粒子は、ある適正範囲の中でその大きさを決定される。したがって、比較的大きな粒径の1次粒子から形成される2次粒子は、その2次粒子を構成する1次粒子の数が少ないものとなる。このことにより、2次粒子が微細化した場合であっても、正極内の導電性を良好に保つことができる。すなわち、大きな1次粒子を有するリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、繰り返される充放電に伴う2次粒子の微細化に伴うサイクル劣化を効果的に抑制することができる。なお、高温環境下では、より大量のリチウムの吸蔵・脱離が行われることになり、2次粒子の微細化の影響は深刻である。1次粒子の粒径が大きいという上記粒子構造のリチウムニッケル複合酸化物では、微細化による影響が少ないことで、高温サイクル劣化、高温保存劣化をも効果的に抑制できる。

【0016】なお、1次粒子の粒径は、リチウムニッケル複合酸化物の粉末を、若しくは、既に正極を形成している場合はその断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察することによって容易に特定することができる。本明細書では、1次粒子および2次粒子の粒径はSEM観察による値を採用している。また、1次粒子および2次粒子は完全な球形とはなっていないため、粒子径はいわゆる球換算粒径を採用している。球換算粒径とは、SEM観察によって得られる粒子形状からその粒子と同体積の球を推定し、その推定した球の直径をもって表した粒径を意味する。

【0017】また、負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物は、還元電位が Li/Li^+ に対して約 $1.5 V$ であり、一般に用いられている炭素材料に比べて高い。したがって、非水電解液の分解を抑制でき、また、それに伴う反応生成物の負極表面への析出・付着を抑制することができる。したがって、リチウムチタン複合酸化物を用いることで、負極表面の電子伝導の阻害、負極活物質の失活に起因するリチウム二次電池の容量低下を効果的に防止できる。さらに、リチウムチタン複合酸化物はその結晶構造が安定しており、また、リチウムの吸蔵・脱離による体積変化も極めて小さいことから、その点でも、サイクル劣化の少ないリチウム二次電池を構成することができる。上記同様、電池反応の活性化する高

温環境下では、負極表面の非水電解液との反応も活性化することで、高温サイクル劣化、高温保存劣化はより深刻な問題となる。負極電位を比較的高く保てるリチウムチタン複合酸化物は、この点でも好適な負極活物質材料となる。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質となる上記リチウムニッケル複合酸化物と、負極活物質となる上記リチウムチタン複合酸化物とのそれぞれの作用が総合される結果、安価であって、サイクル特性、特に高温環境下におけるサイクル特性、および高温保存特性の良好なリチウム二次電池となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池の実施形態について、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物、負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物、リチウム二次電池の全体構成の項目に分けて、詳しく説明する。

【0020】〈リチウムニッケル複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池の正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物（以下、「本リチウムニッケル複合酸化物」という）は、層状岩塩構造のものであって、組成式 $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}M_yO_2$ （Aは、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上；Mは、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti、Gaのうちから選ばれる1種以上； $0 \leq x \leq 0.2$ ； $0.05 \leq y \leq 0.5$ ）で表される。基本組成である $LiNiO_2$ で表されるもののNiサイトの一部をMで置換した組成式 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ で表されるもの、さらに、Liサイトの一部をAで置換した $Li_{1-x}A_xNi_{1-y}M_yO_2$ で表されるもの等を含む。また、Niサイトの一部を2種のMで置換した $LiNi_{1-y}M_{1y_1}M_{2y_2}O_2$ （ $y_1 + y_2 = y$ ）で表されるもの等も含む。

【0021】MによるNiサイトの置換は、主に、相転移の抑制作用による結晶構造の安定化を図ったものである。つまり、化学量論組成の $LiNiO_2$ では、Liの離脱量に依存して結晶構造が六方晶系から単斜晶系へ相転移するが、他元素を少量添加してNiサイトを置換することで、この相転移が抑制されるという作用である。置換元素Mは、Co、Mn、Al、Cr、Fe、V、Ti、Gaのうちから選ばれるものであるが、それらの中でも、少なくとも、Co、Mn、Alを選択することが望ましい。Coには、酸化還元電位を上げる効果があり、また、元素置換による容量低下を抑えとともに、得られる複合酸化物 $Li(Co, Ni)O_2$ は全固溶型であり、岩塩型構造の副相の生成が少なく、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点もあるからである。また、Mnは、安価なことに加え、高温サイクル特性を改善するという利点を有し、さらに、Alによる置換は、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるとともに、電子伝導性を増加させ、レート特性

および放電容量を向上させるという効果があるからである。

【0022】NiサイトをMで置換させる割合、つまり組成式中のyの値は、 $0.05 \leq y \leq 0.5$ とする。yが0.05未満の場合は、元素置換の効果が十分に得られず、また、0.5を超える場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第2の相が生成するからである。サイクル特性、放電容量等の特性により優れる範囲は、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ となる。

【0023】必要に応じて行うLiサイトの置換、つまり、Liを除くアルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれる1種以上の元素であるAによる置換は、Liの離脱による結晶構造の崩壊を抑制することを目的とする。層状岩塩構造においては、Liからなる層は、O（酸素）からなる層の間に存在する。Li層からLiの離脱した場合、その両側の酸素層の静電斥力が働き結晶構造が崩壊しようとする。そこで、Liより嵩高いアルカリ金属、アルカリ土類金属でLiサイトの一部を置換することにより、酸素層間の静電斥力を弱めると同時に酸素層間を繋ぐ支柱の役割を果たさせることで、結晶構造の崩壊を抑制するものとなっている。

【0024】LiサイトをAで置換する場合におけるその割合、つまり、組成式中のxの値は、 $0 \leq x \leq 0.2$ とする。これは、 $x > 0.2$ の場合は、AによるLiサイトの置換割合が大きすぎると、電池反応に寄与するLiが減少し過ぎることになり、正極活物質としての容量が低下しすぎるからである。放電容量とサイクル特性のバランスを考えた場合、 $x \leq 0.1$ とするのがより望ましい。具体的にAは、原子半径がリチウムに近くて置換せやすい、同じ1価である等の理由から、K、Naのいずれか1種以上とすることが望ましい。

【0025】本リチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子が凝集して2次粒子を形成しており、その1次粒子は平均粒径で $0.5 \mu m$ 以上のものとする。つまり、通常用いられるものよりも、1次粒子の粒子径を大きいものとしている。充放電に伴い、2次粒子が崩壊する場合、1次粒子の粒界で分離する。1次粒子が小さい場合、2次粒子は微細化し、2次粒子の中心付近に存在した1次粒子は、2次粒子外との電子伝導を絶たれる度合いが大きい。しかし、一般的に用いられるリチウムニッケル複合酸化物の2次粒子径は所定範囲のものであり、1次粒子が大きい場合は、2次粒子の内部に存在する1次粒子数が比較的少なく、2次粒子の電子伝導を絶たれる度合いが小さい。したがって、充放電の繰り返しによっても正極自体の電子伝導性を良好に保つことができ、電池の内部抵抗の増加を抑制することが可能となり、リチウム二次電池のサイクル特性等を良好なものとするができる。なお、過度に1次粒子が大きいものは、製造コストが高つく等の難点があることから、1次粒子径は、平均で $5 \mu m$ 以下とすることが望ましい。

【0026】本リチウムニッケル複合酸化物の場合、2次粒子の粒子径も、正極活物質としての特性を左右する要因となり得る。2次粒子径が大きすぎると、正極における活物質の充填密度が減少しすぎ、リチウム二次電池の容量が小さくなる。また、2次粒子径が小さすぎると、正極活物質を結着する結着剤の量が増加し、正極の通電抵抗が増加することによってリチウム二次電池の容量が小さくなる。容量のより大きなリチウム二次電池とするためには、2次粒子径を $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。

【0027】本リチウムニッケル複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではなく、既に公知の製造方法によって製造すれば良い。以下に、製造方法の一例として、組成式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物の製造方法を掲げる。

【0028】まず、硝酸ニッケルを溶解させた水溶液とアンモニア水とを混合し、所定の温度に加熱する。次いでこの水溶液を攪拌しつつ、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、所定のpHとなるように調整して、水酸化ニッケルを析出沈殿させる。次いで、ニッケル源となるこの水酸化ニッケルと、リチウム源となるリチウム化合物と、置換元素M源となる化合物とを、NiとLiとMとがモル比で $1-y:1:y$ となるような割合で混合し、この混合物を、大気中あるいは酸素気流中等の酸化性雰囲気中で、 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度下、 $2\sim 15$ 時間焼成する。このような方法によって、組成式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を合成することができる。この場合、リチウム源となるリチウム化合物には、水酸化リチウム、炭酸リチウム等を用いることができ、置換元素M源となる化合物としては、置換元素の種類に応じて、例えば、硝酸コバルト、水酸化コバルト、酸化コバルト、三酸化マンガン、二酸化マンガン、酸化アルミニウム等を用いることができる。置換元素が2種以上の場合、置換元素M源となる化合物を2種以上用い、それぞれの置換割合に応じて混合させればよい。なお、置換元素MがCである場合は、上記水酸化ニッケルの析出工程において、硝酸ニッケルと硝酸コバルトとの混合水溶液を用い、ニッケルとコバルトとの複合水酸化物として共沈させる方法を採用することもできる。

【0029】上記方法によって合成する場合、リチウムニッケル複合酸化物の1次粒子の粒子径は、主に、析出させて得られた水酸化ニッケルの粒子径によって決定される。つまり、水酸化ニッケルの粒子径を大きくすることにより、1次粒子の大きなリチウムニッケル複合酸化物が合成できる。水酸化ニッケルの粒子径は、析出反応の際の反応溶液の温度およびpH値を調整することによって変更することができ、pH値が小さい程粒子径は大きく、pH値が大きい程粒子径は小さくなり、また、その温度が高いほど粒子径は大きなものとなる。平均1次

粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以上となる本リチウムニッケル複合酸化物を合成する場合、水酸化ニッケル析出させる際のpH値は $10\sim 11$ とするのが望ましく、温度は $20\sim 80^\circ\text{C}$ とするのが望ましい。

【0030】なお、本リチウムニッケル複合酸化物は、組成、粒子構造の異なる種々のものが存在する。正極活物質として用いる場合、そのうちの1種を単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。

【0031】〈リチウムチタン複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池の負極活物質となるリチウムチタン複合酸化物（以下、「本リチウムチタン複合酸化物」という）は、組成式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ ($0.5\leq a\leq 3$ 、 $1\leq b\leq 2.5$)で表されるリチウムチタン複合酸化物である。本リチウムチタン複合酸化物は、CuK α 線を用いた粉末X線回折によれば、結晶構造中の面間隔が少なくとも 4.84\AA 、 2.53\AA 、 2.09\AA 、 1.48\AA （各面間とも $\pm 0.1\text{\AA}$ ）となる回折面（反射面）において、回折ピークが存在するものを用いるのがよい。このものは、その結晶構造がスピネル構造あるいはそれから誘導される構造となっており、この結晶構造をもつ本リチウムチタン複合酸化物は、結晶構造が安定しており、充放電に伴うリチウムの吸蔵・脱離によっても体積変化が小さく、膨張・収縮に伴う電極の剥がれ等を効果的に防止できる。

【0032】また、本リチウムチタン複合酸化物の還元電位は、 Li/Li^+ に対して 1.5V 付近で安定している。一般に用いられる炭素材料に比べその電位が高いことから、非水電解液の分解を抑制でき、また、それに伴う反応生成物の負極表面への析出・付着を抑制することができる。したがって、本リチウムチタン複合酸化物を用いることで、負極表面の電子伝導の阻害、負極活物質の失活に起因するリチウム二次電池の容量低下を効果的に防止でき、サイクル特性等の良好なリチウム二次電池を構成できる負極活物質材料となる。

【0033】具体的には、組成式 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ で表されるものが優れており、これらのうちの1種のを単独でまたは2種以上のものを混合して用いることが望ましい。その中でも、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ は、スピネル構造を有し、より結晶構造が安定しており、これらを用いることがより望ましい。ちなみに、組成式 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ は、それぞれ組成式 $\text{Li}_4\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と表すこともできる。

【0034】本リチウムチタン複合酸化物はその製造方法を特に限定するものでないが、リチウム源となるリチウム化合物とチタン源となる酸化チタンとを混合し、こ

の混合物を焼成することによって容易に合成することができる。リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム等を用いることができる。焼成は、酸素気流中あるいは大気中等の酸化性雰囲気中にて行う。それぞれの原料の混合割合は、合成しようとするリチウムチタン複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。焼成は、その温度が低すぎると副相として生じる酸化チタン相 (TiO_2 相) の含有割合が多くなることから、焼成温度は、 $700\sim 1600^\circ\text{C}$ とするのが望ましい。なお、燃費等の焼成効率を加味すれば、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ とすることがより望ましい。

【0035】副相として生じる酸化チタン相を完全に消滅させることは困難を伴う。この酸化チタン相は、上記リチウムチタン複合酸化物の主相と混晶状態で生成され、少量存在するのであれば、活物質材料としての充放電特性、サイクル特性を極度に悪化させるものとはならない。したがって、本リチウムチタン複合酸化物は、この酸化チタンを混晶状態で含有するものであってもよく、また本明細書において、「リチウムチタン複合酸化物」とは、それを含むことを意味する。なお、本リチウムチタン複合酸化物は、組成等の異なる種々のリチウムチタン複合酸化物があり、負極活物質として用いる場合、そのうちの1種を単独で用いることもでき、また、2種以上を混合して用いることもできる。

【0036】〈リチウム二次電池の全体構成〉本発明のリチウム二次電池は、上記リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた正極と、上記リチウムチタン複合酸化物を負極活物質として用いた負極とを備えて構成される。正極活物質および負極活物質を除く他の構成については、特に限定するものではなく、既に公知のリチウム二次電池の構成に従えばよい。また、リチウム二次電池の特性改善等を目的として、上記リチウムニッケル複合酸化物と既に公知の正極活物質材料とを混合して正極活物質とする構成を採用することもでき、上記リチウムチタン複合酸化物と既に公知の負極活物質材料とを混合して負極活物質とする構成を採用することもできる。

【0037】正極は、粉末状の上記リチウムニッケル複合酸化物を含む正極活物質に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものをを用いることができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉末の1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる

ことができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0038】負極は、正極同様、粉末状の上記リチウムチタン複合酸化物を含む負極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じて適当な溶剤を加えてペースト状の負極合材としたものを、銅等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後必要に応じてプレス等によって負極合材の密度を高めることによって形成したものをを用いることができる。導電材は、正極同様、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉末のうち1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤も、正極同様、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、溶剤も、正極同様、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0039】本発明のリチウム二次電池では、一般のリチウム二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、非水電解液等をも構成要素とする。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiI 、 LiCl 、 O_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0040】以上のように構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極をセパレータを介して重畳あるいは捲回等して電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を非水電解液とともに電池ケース内に挿設し、これを密閉してリチウム電池を完成することができる。

【0041】以上、本発明のリチウム二次電池の実施形態について説明したが、上記実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0042】

【実施例】上記実施形態に基づいて、種々の本発明のリチウム二次電池を、実施例として作製した。さらに、本発明のリチウム二次電池と構成の異なるリチウム二次電池を、比較例として作製した。そして、それらのリチウム二次電池に対して、充放サイクル電試験および高温保存試験を行い、特性を評価した。以下に、これらについて説明する。

【0043】〈実施例1のリチウム二次電池〉本実施例のリチウム二次電池は、上記実施形態で示した方法に基づいて製造した組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用い、組成式 $\text{Li}_{1.38}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として用いたリチウム二次電池である。ちなみに、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、 $0.8\sim 3\mu\text{m}$ の粒径（平均粒径約 $2.0\mu\text{m}$ ）をもつ1次粒子が凝集して、平均粒径約 $13\mu\text{m}$ の2次粒子を形成している。図1にそのSEM写真を示し、図2にその2次粒子を拡大したSEM写真を示す。

【0044】本実施例のリチウム二次電池の正極は、上記 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の85重量部に、導電材としてアセチレンブラックを10重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の正極合材を得、この正極合材を厚さ $20\mu\text{m}$ のAl箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て、シート状のものを作製した。

【0045】負極は、上記 $\text{Li}_{1.38}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ の90重量部に、導電材としてアセチレンブラックを10重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを9重量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔製負極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て、シート状のものを作製した。

【0046】上記正極および負極をそれぞれ所定の大きさに裁断し、裁断した正極と負極とを、その間に厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを挟装して捲回し、ロール状の電極体を形成した。この電極体に集電用リードを付設し、18650型電池ケースに挿設し、その後その電池ケース内に非水電解液を注入した。非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で7:3に混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させたものをを用いた。最後に電池ケースを密閉して、本実施例のリチウム二次電池を完成させた。

【0047】〈実施例2のリチウム二次電池〉本実施例のリチウム二次電池は、上記実施例1のリチウム二次電池において用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の代わりに、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活

物質として用いたリチウム二次電池である。正極活物質を除くその他の構成は、実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。ちなみに、この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ は、平均粒径約 $1.5\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して、平均粒径約 $13\mu\text{m}$ の2次粒子を形成している。

【0048】〈実施例3のリチウム二次電池〉本実施例のリチウム二次電池は、上記実施例1のリチウム二次電池において用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の代わりに、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池である。正極活物質を除くその他の構成は、実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。ちなみに、この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ は、平均粒径約 $1.7\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して、平均粒径 $13\mu\text{m}$ の2次粒子を形成している。

【0049】〈実施例4のリチウム二次電池〉本実施例のリチウム二次電池は、上記実施例1のリチウム二次電池において用いた $\text{Li}_{1.38}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ の代わりに、組成式 LiTi_2O_4 で表されるリチウムチタン複合酸化物を負極活物質として用いたリチウム二次電池である。負極活物質を除くその他の構成は、実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0050】〈比較例1のリチウム二次電池〉本比較例のリチウム二次電池は、負極活物質に炭素材料を用いたリチウム二次電池である。負極活物質となる炭素材料には、黒鉛化メソフェーズ小球体(MCMB)を用い、負極は、このMCMBの90重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部混合し、適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加して混練することでペースト状の負極合材を得、この負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔製正極集電体の両面に塗布、乾燥し、プレス工程を経て、シート状のものを作製した。負極を除くその他の構成は、実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0051】〈比較例2のリチウム二次電池〉本比較例の二次電池は、上記実施例1のリチウム二次電池において用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の代わりに、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物であって、1次粒子径の小さなものを正極活物質として用いたリチウム二次電池である。ちなみに、この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、平均粒径約 $0.3\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集して、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の2次粒子を形成している。図3にそのSEM写真を示し、図4にその2次粒子を拡大したSEM写真を示す。図1および図2に示す写真のものと比較すれば、実施例1のリチウム二次電池で用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に比べて、この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の1次粒子が小さいことが明らかである。なお、正極活物質を除くその他の構成は、

実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0052】〈比較例3のリチウム二次電池〉本比較例の二次電池は、上記比較例2のリチウム二次電池において用いた正極と、上記比較例1のリチウム二次電池において用いた負極とから構成したリチウム二次電池である。正極および負極を除くその他の構成は、実施例1のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0053】〈充放電サイクル試験〉上記実施例および比較例の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、リチウム二次電池が実際に使用される上限温度と目される60℃の高温環境下で行った。充放電条件は、負極活物質にリチウムチタン複合酸化物を用いた実施例1～実施例4および比較例2のリチウム二次電池に対しては、充電終止電圧2.7Vまで電流密度2mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧1.5Vまで電流密度2mA/cm²の定電流で放電を行うことを1サイクルとするものとした。また、負極活物質にMCMBを用いた比較例1および比較例3のリチウム二次電池に対しては、充電終止電圧4.1Vまで電流密度2mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧3.0Vまで電流密度1A/cm²の定電流で放電を行うことを1サイクルとするものとした。そして、すべての二次電池に対して、それらのサイクルを500サイクル繰り返すものとした。

【0054】それぞれの二次電池について、1サイクル目の放電容量を測定し、これを初期放電容量とし、また、500サイクル目の放電容量を測定し、これを500サイクル後の放電容量とした。そして、初期放電容量に対する500サイクル後の放電容量の百分率を求め、これを500サイクル後の容量維持率とした。

【0055】〈高温保存試験〉次に、上記実施例および比較例の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行った。まず、それぞれの二次電池に対して、20℃の温度下、初期充放電を行った。初期充放電の条件は、負極活物質にリチウムチタン複合酸化物を用いた実施例1～実施例4および比較例2のリチウム二次電池に対しては、

充電終止電圧2.7Vまで電流密度0.2mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧1.5Vまで電流密度0.2mA/cm²の定電流で放電を行うものとした。また、負極活物質にMCMBを用いた比較例1および比較例3のリチウム二次電池に対しては、充電終止電圧4.1Vまで電流密度0.2mA/cm²の定電流で充電を行い、次いで放電終止電圧3.0Vまで電流密度0.2mA/cm²の定電流で放電を行うものとした。この初期充放電において、充電時の平均充電電圧および放電時の平均放電電圧を測定し、これらの値から、 $\{ \text{平均充電電圧} - \text{平均放電電圧} \} / \{ \text{充放電電流} \times 2 \}$ という式を用いて、それぞれのリチウム二次電池の初期直流抵抗を求めた。

【0056】次いで、20℃の温度下、上記初期充放電における充電条件と同様の条件で、それぞれのリチウム二次電池に対して充電を行った。充電後、それぞれのリチウム二次電池を、60℃の恒温槽の中に、1ヶ月間保存した。保存後、20℃の温度下、上記初期充放電における放電条件と同様の条件で、それぞれリチウム二次電池を放電させた。

【0057】さらに、それぞれのリチウム二次電池に対して、20℃の温度下、上記初期充放電と同様の条件で充放電を行い、充電時の平均充電電圧および放電時の平均放電電圧を測定し、これらの値から、上記式を用いて、それぞれのリチウム二次電池の保存後直流抵抗を求めた。そして、 $\{ (\text{保存後直流抵抗} - \text{初期直流抵抗}) / \text{初期直流抵抗} \times 100\% \}$ という式を用い、保存後の抵抗増加率を求めた。

【0058】〈リチウム二次電池の特性評価〉上記充放電サイクル試験および高温保存試験の結果として、正極活物質単位重量当たりの初期放電容量、500サイクル後の容量維持率および保存後の抵抗増加率を、正極活物質の組成、平均1次粒子径および負極活物質の組成等とともに、下記表1に示す。

【0059】

【表1】

	正極活物質		負極活物質	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	抵抗増加率 (%)
	組成	1次粒子径 (μm)				
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$	153	90	15
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	1.5	$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$	145	89	12
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	1.7	$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$	140	93	10
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	LiTiO_4	148	88	13
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.0	MCMB	149	85	28
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.3	$\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{1.9}\text{O}_4$	150	66	80
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	0.3	MCMB	147	42	152

上記表 1 から明らかなように、いずれのリチウム二次電池も、初期放電容量については大差ない値を示していることが判る。これに対し、500 サイクル後の容量維持率および高温保存後の抵抗増加率については、リチウム二次電池によって差のある値となっている。1 次粒子が小さなリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた比較例 2 および比較例 3 のリチウム二次電池は、容量維持率、抵抗増加率の両者とも悪い値となっている。1 次粒子が大きなりチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用い、MCMB を負極活物質に用いた比較例 1 のリチウム二次電池では、1 次粒子径を大きくしたことによる効果から、容量維持率、抵抗増加率の両者ともかなりの改善が見られている。ところが、これに対し、1 次粒子が大きなりチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用い、リチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いた実施例 1 ～ 実施例 4 のリチウム二次電池は、比較例 1 のリチウム二次電池よりも、容量維持率、抵抗増加率の両者ともに、さらに良好な値を示していることが判る。特に、高温保存後の抵抗増加率については、その改善効果が大きい。

【0060】以上の結果から、1 次粒子が大きなりチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用い、リチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いた本発明のリチウム

二次電池は、高温サイクル特性および高温保存特性に優れたリチウム二次電池であることが確認できる。

【0061】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質材料として、安価な層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を選択した上で、その組成および粒子構造を適切なものとし、対向する負極活物質材料として還元電位の比較的高いリチウムチタン複合酸化物を組み合わせるように構成されたものである。このような構成を有することで、本発明のリチウム二次電池は、安価であって、サイクル特性、特に高温環境下におけるサイクル特性、および高温保存特性の良好なりチウム二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

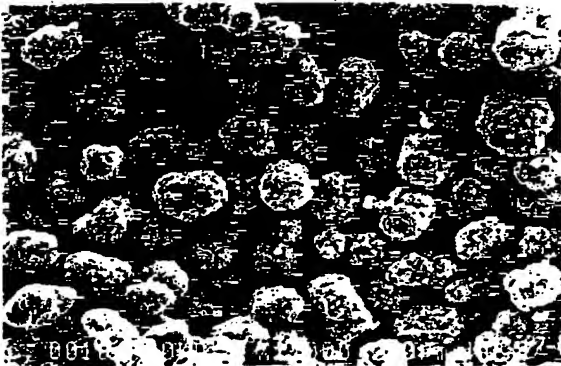
【図 1】 実施例 1 のリチウム二次電池の正極活物質として用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の SEM 写真を示す。

【図 2】 図 1 に示す $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の 2 次粒子を拡大した SEM 写真を示す。

【図 3】 比較例 2 のリチウム二次電池の正極活物質として用いた $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の SEM 写真を示す。

【図 4】 図 3 に示す $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の 2 次粒子を拡大した SEM 写真を示す。

【図1】



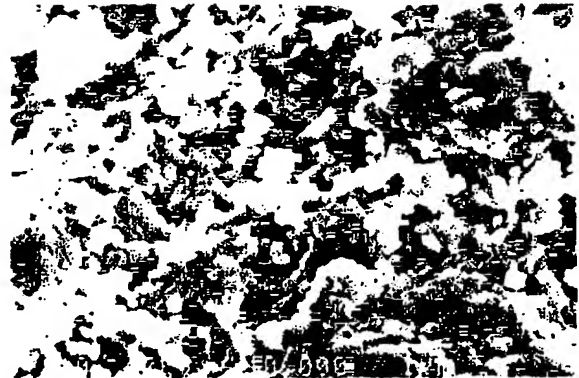
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月9日(2000.5.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

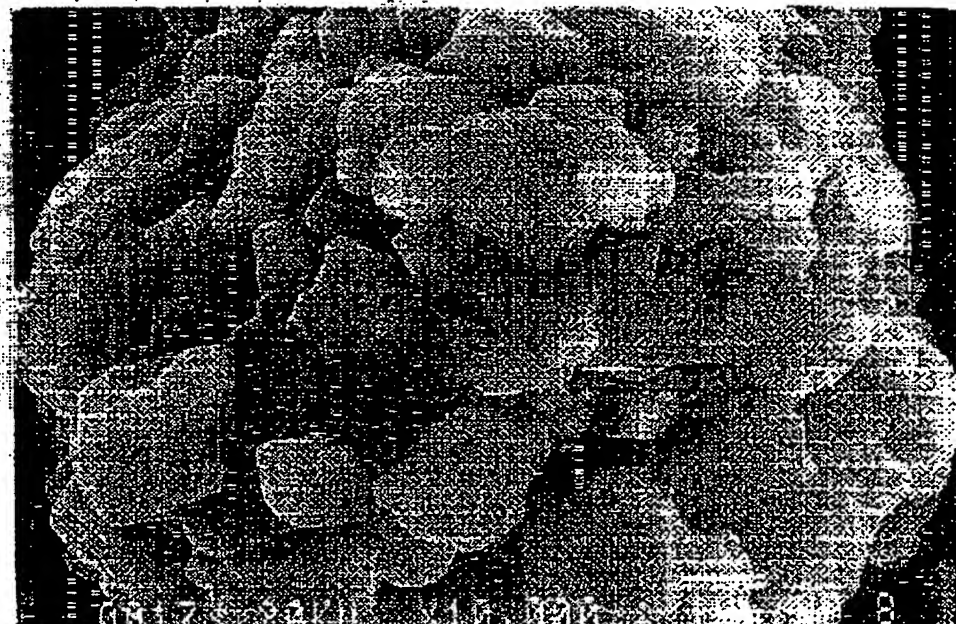
【図1】

圖面代用写真



【図2】

図面代用写真



【図3】

図面代用写真



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

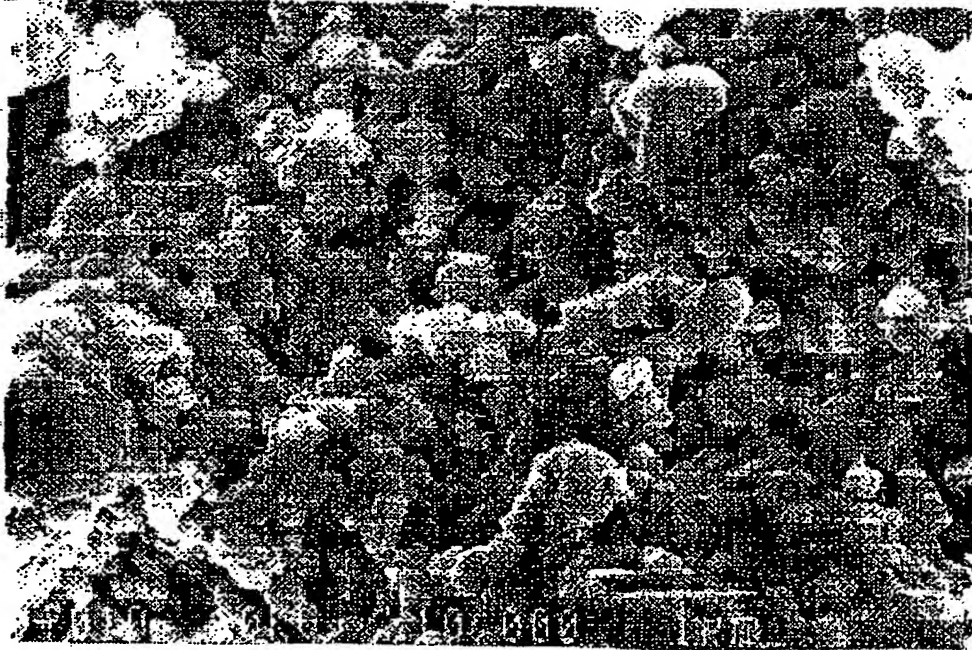
【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 中野 秀之
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 小林 哲郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 佐々木 巖
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 向 和彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AK18 AL03
AL18 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ16 HJ02 HJ05
5H050 AA07 AA09 BA17 CA08 CA29
CB03 CB29 FA17 HA02 HA05